526912
07 MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Januar 2005 (20.01.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/005448 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07F 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007292

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2003 (08.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **W. C. HERAEUS GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Heraeusstrasse 12-14, 63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WALTER, Richard** [DE/DE]; Heideweg 11, 63755 Alzenau (DE). **MEYER, Horst** [DE/DE]; Auf dem Hausenberg 47, 63674 Altenstadt (DE).

(74) Anwalt: **KÜHN, Hans-Christian**; Heraeus Holding GmbH, Schutzrechte, Heraeusstrasse 12-14, 63450 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: BR, JP, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHLOROTRIS(TRIPHENYLPHOSPHINE) RHODIUM (I)

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHLOROTRIS (TRIPHENYLPHOSPHAN)RHODIUM(I)

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing chlorotris(triphenylphosphine) rhodium (I) by reacting an RhCl3 solution with triphenylphosphine in mixtures of C2-C5 alcohols and water and subsequently cooling and filtering the resultant crystalline precipitate. Said method is characterised in that the mixture of reactants is heated to a temperature of approximately 75 °C and is then maintained at a temperature of between 80 and 110 °C. The method leads to increases in terms of the yield and the quality of the resultant crystals.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I) durch Umsetzung von RhCl3-Lösung mit Triphenylphosphin in Gemischen von C2-C5 Alkoholen mit Wasser anschliessendes Abkühlen und Filtrieren des erhaltenen kristallinen Niederschlags, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Reaktanden in der Weise behandelt wird, dass B) auf etwa 75 °C erwärmt wird, und C) bei 80 bis 110 °C gehalten wird. Das Verfahren führt zu Verbesserungen der Ausbeute und der Qualität der erhaltenen Kristalle.

WO 2005/005448 A1

Unser Zeichen: P10078
24. Juni 2003

Patentanmeldung

W.C. Heraeus GmbH & Co. KG

Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)-rhodium(I). Diese Verbindung ist als „Wilkinson Katalysator" bekannt geworden und wird bei einer Vielzahl von industriellen Prozessen, vor allem Hydrierungen und Hydroformylierungen, eingesetzt. Die bekannteste Methode zu ihrer Herstellung stammt von Sir Geoffrey Wilkinson selbst und hat Eingang in das Standardwerk „Inorganic Syntheses" gefunden [Inorg. Synth **10**, 67 (1967) und gleichlautend Inorg. Synth **28**, 77 (1990)]. Nach diesem Verfahren wird $RhCl_3$-Hydrat mit Überschuss Triphenylphosphin in Ethanol umgesetzt und die Verbindung in einer Ausbeute von 88 %, bezogen auf eingesetztes Rhodium, erhalten.

Es wurde nun gefunden, dass man das Verfahren sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch hinsichtlich der Qualität des Produkts entscheidend verbessern kann. Überraschenderweise beeinflusst die Temperaturführung bei der Reaktion die Qualität des Produkts direkt und reproduzierbar.

Bei der großtechnischen Herstellung des Wilkinson Katalysators kommt es darauf an, dass man ein kristallines Produkt erhält, das gut filtrierbar ist. Insofern sind zu kleine Kristalle unbrauchbar, weil sie Filtriermittel wie Filter, Nutschen oder Fritten verstopfen oder die Kristalle durch das Filter nicht zurückgehalten werden können. Es wurde gefunden, dass die Kristallgröße überraschenderweise durch Temperatur- und Lösemittel einstellbar ist.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)-rhodium(I) durch Umsetzung von $RhCl_3$-Lösung mit Triphenylphosphin **in Gemischen eines C_2-C_5 Alkohols mit Wasser**, anschließendes Abkühlen und Filtrieren des erhaltenen kristallinen Niederschlags, wobei die Mischung der Reaktanden in der Weise behandelt wird, dass

SSR/SJ/SJ/20030217

BESTÄTIGUNGSKOPIE

A in einer ersten Stufe auf etwa 30°C erwärmt wird,

B weiter in einer zweiten Stufe von etwa 30 bis etwa 75°C erwärmt wird,

C bei 80 bis 110°C gehalten wird.

Dabei kann Stufe **A** entfallen, wenn die Mischung bereits 30°C warm oder wärmer ist (vgl. Ausführungsbeispiel 1). Stufen **A** und **B** können auch ineinander übergehen, wenn etwa über einen Zeitraum von 3/2 h bis mehrere Stunden von Zimmertemperatur erhitzt wird (vgl. Ausführungsbeispiel 3). Wie aus den Ausführungsbeispielen zu entnehmen, ist die Temperaturangabe „etwa 30°C" auf einen Temperaturbereich von 25 bis 35°C bezogen. Ebenso bezieht sich die Angabe „etwa 75°C" auf ein Temperaturbereich, der zwischen 68 und 79°C liegt und in dem bei dem erfindungsgemäßen Verfahren für gewöhnlich der Umschlagspunkt in Richtung einer tiefdunkelroten Lösung liegt, der zeigt, dass die Reaktion zur Gänze stattgefunden hat. Ferner ist bei Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel die untere Temperaturgrenze bei Schritt C auf 78°C zu senken.

Bevorzugt beträgt die Dauer der einzelnen Stufen: **A** etwa ½ - 1 h, **B** etwa 1 - 4 h und **C** etwa ½ - 1 h. Dabei sind die Grenzen flexibel aufzufassen, das heißt z.B. +/- 10 Minuten bei der halben Stunde und +/- 30 Minuten bei 4 Stunden. Man wird allerdings versuchen, die Dauer der Stufen aus ökonomischen Gründen nicht zu lang zu gestalten.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)-rhodium(I), bei dem

- eine Lösung von $RhCl_3$ in Wasser hergestellt wird oder eine $RhCl_3$-Lösung aus einem Recyclingprozess bereitgestellt wird,
- die Lösung mit einem C_2-C_5 -Alkohol, bevorzugt Isopropanol, ggf. unter Schutzgas und/oder unter Kühlung (z.B. im Eisbad) vereinigt wird,
- Triphenylphosphin, ggf. als alkoholische Lösung oder Suspension, ggf. wieder unter Kühlung, im Überschuss zugegeben wird,

A die erhaltene Mischung oder Suspension in einer ersten Stufe von etwa 5 bis 20 auf etwa 30°C erwärmt wird,

B weiter in einer zweiten Stufe von etwa 30 bis etwa 75°C erwärmt wird,

C bei 80 bis 110°C gehalten bzw. ggf. unter Rückfluss gekocht wird,

- die erhaltene Lösung abgekühlt wird,

- die ausgefallenen Kristalle filtriert, mit dem Alkohol und/oder Wasser und/oder Petrolether gewaschen und anschließend getrocknet werden.

Bevorzugt wird bei Schritt **B** derart langsam erwärmt, dass der Farbumschlag der Lösung nach dunkelrot bei einer möglichst hohen Temperatur, vorzugsweise bei etwa 75 °C, stattfindet. Dieser Umschlag indiziert die Reaktion zu Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I), das später als dunkelrote Kristalle erhalten wird. Bei schnellem Erhitzen der Suspension in Schritt **B** erfolgt der Farbumschlag schon bei etwa 60 °C. Später entstehen dann beim Abkühlen so kleine Kristalle, dass die Filtrationshilfsmittel wie Fritten verstopfen oder die Kristalle durch das Filter nicht zurückgehalten werden können. Wenn man die Temperatur so führt, dass zunächst einige Zeit (bei Ansätzen im 100 g Bereich ½ h) von Raumtemperatur (18 bis 20 °C) auf etwa 30° C erwärmt wird, dann in einer weiteren Stufe ca. 3 h lang von etwa 30 auf 75°C erhitzt wird, findet der Farbumschlag erst bei etwa 75°C statt. Die resultierenden Kristalle haben eine reproduzierbar genügende Größe, um problemlos filtriert zu werden und genügen auch was die Reinheit angeht den Anforderungen und Spezifikationen der Katalysatoranwender.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das $RhCl_3$ in Form einer wässrigen Lösung aus einem Recyclingprozess eingesetzt. Dadurch wird überraschenderweise die Qualität der erhaltenen Kristalle beeinflusst. Entscheidend scheint dabei die Rolle des Wassers zu sein. Triphenylphosphin löst sich in Isopropanol, ist jedoch in Wasser nahezu unlöslich. Durch den Verdünnungseffekt bei Zusatz einer etwa 10 %igen, wässrigen $RhCl_3$-Lösung wird die Löslichkeit von Triphenylphosphin herabgesetzt. Dies ist im Ausführungsbeispiel 3 dargestellt, nach dem gut filtrierbare, spezifikationsgerechte Kristalle in guter Ausbeute hergestellt werden.

Als vorteilhaft kann es sich alternativ dazu erweisen, Triphenylphosphin nicht vollständig in Alkohol zu lösen, sondern als alkoholische Suspension einzusetzen. Triphenylphosphin löst sich nämlich bei niedrigen Temperaturen nicht sofort vollständig, sondern geht erst mit steigender Temperatur langsam in Lösung und ist dann erst für die Reaktion mit $RhCl_3$ verfügbar. Durch diesen Effekt ist das Molverhältnis zwischen $RhCl_3$ und Triphenylphosphin verschieden von den eingebrachten Mengen, und auch hier wird durch die anfängliche Armut an Triphenylphosphin die Kristallgröße wiederum überraschenderweise günstig beeinflusst.

Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I), bei dem

- eine Lösung von $RhCl_3$ in Wasser hergestellt wird oder eine $RhCl_3$-Lösung aus einem Recyclingprozess bereitgestellt wird,
- Isopropanol unter Schutzgas vorgelegt wird,
- die $RhCl_3$ Lösung zugegeben wird,
- Triphenylphosphin als alkoholische Suspension im Überschuss zugegeben wird,

A die erhaltene Suspension in einer ersten Stufe von etwa 20 auf etwa 25 bis 30 °C erwärmt wird,

B weiter in einer zweiten Stufe von etwa 25 bis 30 bis etwa 75°C erwärmt wird,

C bei 80 bis 110°C am Rückfluss gekocht wird,

- die erhaltene Lösung abgekühlt wird,
- die ausgefallenen Kristalle filtriert, mit dem Alkohol und/oder Wasser und/oder Petrolether gewaschen und anschließend getrocknet werden.

Ein Vorteil einer Ausführungsform des Verfahrens ist es, dass die gesamte Synthese innerhalb eines einzigen Tages ablaufen kann, wenn wie im Ausführungsbeispiel 4 beschrieben die Reaktion bei Raumtemperatur gestartet wird, ohne vorherige Kühlung des Lösemittels. Dies erweist sich in der Praxis als erheblicher ökonomischer Vorteil.

Auch bei der Aufarbeitung hat es sich als von Vorteil erwiesen, nach Stufe **C** die Lösung aktiv zu kühlen. Dies hat überraschenderweise keinen ungünstigen Einfluss auf die Kristallgröße und bringt durch die Zeitersparnis einen gegenüber der zur Kühlung aufgewandten Energie großen Vorteil.

Es ist weiterhin möglich, durch Begrenzung der Lösungsmittelmenge, wie in Beispiel 5 beschreiben, eine verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute zu erreichen. Eventuell bei dieser Verfahrensweise entstehende kleinere Kristalle können mittels einer Drucknutsche gefiltert werden, so dass sich bei der Produktion größerer Mengen insgesamt ein sehr ökonomisches Verfahren ergibt.

Ferner kann der Tocknungsprozess des kristallinen Produkts dahingehend optimiert werden, dass mit Isopropanol und ggf. Petroleumbenzin gewaschen wird. Dadurch sind im industriellen Maßstab Trocknungszeiten von nur einem Tag möglich.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie zu beschränken. Ausbeuten werden in % bezogen auf eingesetztes Rhodium angegeben.

Beispiele: Vergleichsbeispiel: Stand der Technik, Wilkinson Vorschrift

Synthese nach Inorg. Synth **10**, 67 (1967) und gleichlautend Inorg. Synth **28**, 77 (1990)[1]

In einem 500 ml Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Gasausleitung werden 2 g Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat in 70 ml Ethanol gelöst. Eine Lösung von 12 g frisch aus EtOH umkristallisiertem Triphenylphospin in 350 ml heißem Ethanol wird hinzugefügt und der Kolben mit Stickstoff gespült. Die Lösung wird zwei Stunden am Rückfluss gekocht, und das kristalline Produkt wird aus der heißen Lösung auf einer Fritte filtriert. Nach Waschen mit kleinen Portionen von 50 ml wasserfreiem Ether werden 6.25 g erhalten (Ausbeute: 88% bezogen auf Rh).

Beispiel 1: Wilkinson Vorschrift mit erfindungsgemäßer Temperaturführung Stufe B und C

Apparaturen 1 und 2: Rundkolben mit Gaseinleitung, Rückflusskühler und Gasausleitung.

In Apparatur 2 werden unter Argon 24 g (0,0916 mol) Triphenylphosphin vorlegt und in 700 ml Ethanol heiß gelöst. Bei 40 °C hat sich bereits das gesamte Triphenylphosphin gelöst.

In Apparatur 1 werden in der Zwischenzeit 4 g (0,0158 mol) $RhCl_3$-Hydrat vorgelegt und in 140 ml Ethanol suspendiert. Zu der rotbraunen Suspension gibt man nun unter Argondurchfluss die 40 °C warme Triphenylphosphin-Lösung. Es entsteht eine dunkelrote Lösung mit einer Temperatur von 36 °C. Die Lösung wird nun langsam zum Sieden erhitzt.

Temperatur:	Aufheizzeit:	Beobachtung:
36 – 62 °C	55 min	orange Suspension
62 – 67 °C	25 min	Suspension wird allmählich dunkler und verfärbt sich über braun nach weinrot
67 °C		Reaktion hat stattgefunden, es ist eine dunkel weinrote Suspension entstanden (Umschlagspunkt)
67 – 79 °C	70 min	dunkel weinrote Suspension
79 – 80 °C		Siedebeginn, Suspension wird 2 h am Rückfluss gekocht

Die erhaltene Suspension wird mittels Eisbad auf 20 °C abgekühlt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Das weinrote Produkt wird auf der Fritte 2 x mit je 50 ml Ethanol nachgewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 14,549 g weinroter Feststoff erhalten. Die rechnerischen Ausbeute beträgt 99,2 %.

Beispiel 2

4 g Rh (0,0389 mol) in Form einer wässrigen $RhCl_3$-Lösung mit 23% Rhodium-Gehalt werden in einem Rundkolben mit Gasein- und -ausleitung sowie Rückflusskühler unter Argon in 490 ml Isopropanol gelöst und mittels Eisbad auf 5 °C abgekühlt.

Bei dieser Temperatur wird unter Rühren 50 g (0,191 mol) Triphenylphosphin zugegeben und anschließend die Suspension langsam bis zum Sieden erhitzt.

Temperatur:	Aufheizzeit:	Beobachtung:
5 °C		dunkel rotbraune Lösung mit ungelöstem Triphenylphosphin
10 – 31 °C	1 h	braune Suspension
25 – 70 °C	3,25 h	orange Suspension
70 – 75 °C	30 min	Suspension wird allmählich dunkler und verfärbt sich über braun nach weinrot
75 °C		Reaktion hat stattgefunden, es ist eine weinrote Suspension entstanden (Umschlagspunkt)
75 – 79 °C	15 min	weinrote Suspension
79 – 80 °C		Siedebeginn, Suspension wird 1 h am Rückfluss gekocht

Die erhaltene Suspension wird über Nacht ohne aktive Kühlung abkühlen lassen. Am nächsten Tag wird mittels Eisbad auf 10 °C abgekühlt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Das Produkt wird auf der Fritte mit 235 ml Isopropanol und 100 ml Petroleumbenzin nachgewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Es werden 35,81 g (0,0387 mol) weinroter feinkristalliner Feststoff erhalten.

Die rechnerischen Ausbeute beträgt 99,4 %.

Beispiel 3

Einen Tag vor der eigentlichen Synthese werden 4 g Rh (0,0389 mol) in Form von $RhCl_3$-Hydrat (Rh-Gehalt 40,7 %) in 26 ml vollentsalztem Wasser über Nacht gelöst. In einem Rundkolben mit Gasein- und -ausleitung sowie Rückflusskühler werden unter Argon 490 ml Isopropanol vorgelegt. Die $RhCl_3$-Lösung wird zugegeben. Dann werden 50 g (0,191 mol) Triphenylphosphin zugegeben und anschließend die Suspension langsam bis zum Sieden erhitzt.

Temperatur:	Aufheizzeit:	Beobachtung:
21 °C		braune Suspension
25 – 70 °C	4 h	orange Suspension
70 – 75 °C	40 min	Suspension wird allmählich dunkler und verfärbt sich über braun nach weinrot
75 °C		Reaktion hat stattgefunden, es ist eine weinrote Suspension entstanden (Umschlagspunkt)
75 – 79 °C	25 min	weinrote Suspension
79 – 80 °C		Siedebeginn, Suspension wird 1 h am Rückfluss gekocht

Die erhaltene Suspension wird über Nacht ohne aktive Kühlung abkühlen gelassen. Am nächsten Tag wird mittels Eisbad auf 20 °C abgekühlt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Das Produkt wird auf der Fritte mit 405 ml vollentsalztem Wasser und 235 ml Isopropanol nachgewaschen. Anschließend wird der Filterkuchen im Membranpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 35,82 g weinroter feinkristalliner Feststoff erhalten.

Die rechnerischen Ausbeute beträgt 99,4 %.

Beispiel 4

4 g Rh (0,0389 mol) in Form der wässrigen $RhCl_3$-Lösung mit 23 % Rh-Gehalt wird mit Wasser auf einen Rh-Gehalt von 10 % verdünnt.

490 ml Isopropanol werden mit der $RhCl_3$-Lösung zusammengegeben. Dann gibt man 50 g (0,191 mol) Triphenylphosphin in den Kolben und erhitzt stufenweise zum Sieden.

Temperatur:	Aufheizzeit:	Beobachtung:
19 °C		dunkel rotbraune Lösung mit ungelöstem Triphenylphosphin
25 – 30 °C	30 min	braune Suspension
30 – 74 °C	3,25 h	orange Suspension
74 – 78 °C	30 min	Suspension wird allmählich dunkler und verfärbt sich über braun nach weinrot
78 °C		Reaktion hat stattgefunden, es ist eine weinrote Suspension entstanden (Umschlagspunkt)
78 – 79 °C	15 min	weinrote Suspension
79 – 80 °C		Siedebeginn, Suspension wird 1 h am Rückfluss gekocht

Die erhaltene Suspension wird mittels Eisbad auf 20 °C abgekühlt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Das Produkt wird auf der Fritte mit 235 ml Isopropanol und 100 ml Petroleumbenzin nachgewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Man erhält 35,47 g weinroten feinkristallinen Feststoff.

Die Ausbeute beträgt 98,5 %.

Beispiel 5

(Wiederholung des Beispiels 4, jedoch mit 30 % weniger Lösungsmittel und Wasser)

343 ml Isopropanol und 4 g Rh in Form der $RhCl_3$-Lösung mit einem Rh-Gehalt von 10 % werden zusammen mit Triphenylphosphin im Kolben vorgelegt und analog Beispiel 4 ab Raumtemperatur stufenweise zum Sieden erhitzt.

Temperatur:	Aufheizzeit:	Beobachtung:
19 °C		dunkel rotbraune Lösung mit ungelöstem Triphenylphosphin
26 – 34 °C	45 min	braune Suspension
34 – 68 °C	3 h	orange Suspension
68 – 75 °C	45 min	Suspension wird allmählich dunkler und verfärbt sich über braun nach weinrot
75 °C		Reaktion hat stattgefunden, es ist eine weinrote Suspension entstanden (Umschlagspunkt)
75 – 79 °C	15 min	weinrote Suspension
79 – 80 °C		Siedebeginn, Suspension wird 1 h am Rückfluss gekocht

Die erhaltene Suspension wird mittels Eisbad auf 20 °C abgekühlt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Das Produkt wird auf der Fritte mit 235 ml Isopropanol und 100 ml Petroleumbenzin nachgewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Es werden 34,44 g weinroter feinkristalliner Feststoff erhalten.

Die Ausbeute beträgt 95 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I) durch Umsetzung von $RhCl_3$-Lösung mit Triphenylphosphin, anschließendes Abkühlen und Filtrieren des erhaltenen kristallinen Niederschlags, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Reaktanden in der Weise behandelt wird, dass
 A in einer ersten Stufe auf etwa 30°C erwärmt wird,
 B weiter in einer zweiten Stufe von etwa 30 bis etwa 75°C erwärmt wird,
 C bei 80 bis 110°C gehalten wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I) durch Umsetzung von $RhCl_3$-Lösung mit Triphenylphosphin, anschließendes Abkühlen und Filtrieren des erhaltenen kristallinen Niederschlags, dadurch gekennzeichnet, dass eine 30 bis 40°C warme Mischung der Reaktanden in der Weise behandelt wird, dass
 B von etwa 30 bis 40°C auf etwa 75°C erwärmt wird,
 C bei 80 bis 110°C gehalten wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I), dadurch gekennzeichnet, dass
 - eine Lösung von $RhCl_3$ in Wasser hergestellt wird oder eine $RhCl_3$-Lösung aus einem Recyclingprozess bereitgestellt wird,
 - die Lösung gegebenenfalls unter Kühlung mit einem C_2-C_5 -Alkohol vereinigt wird,
 - Triphenylphosphin gegebenenfalls unter Kühlung im Überschuss zugegeben wird,
 A die erhaltene Suspension in einer ersten Stufe von etwa 5 bis 20 auf etwa 30°C erwärmt wird,
 B weiter in einer zweiten Stufe von etwa 30 bis etwa 75°C erwärmt wird,
 C bei 80 bis 110°C gehalten wird,
 - die erhaltene Lösung abgekühlt wird,
 - die ausgefallenen Kristalle filtriert, gewaschen und anschließend getrocknet werden.

4. Verfahren zur Herstellung von Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I) Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I), dadurch gekennzeichnet, dass
 - eine Lösung von $RhCl_3$ in Wasser hergestellt wird oder eine $RhCl_3$-Lösung aus einem Recyclingprozess bereitgestellt wird,
 - Isopropanol unter Schutzgas vorgelegt wird,
 - die $RhCl_3$-Lösung zugegeben wird,
 - Triphenylphosphin als alkoholische Lösung oder Suspension im Überschuss zugegeben wird,

 A die erhaltene Mischung in einer ersten Stufe von etwa 20 auf etwa 30 °C erwärmt wird,

 B weiter in einer zweiten Stufe von etwa 30 bis etwa 75°C erwärmt wird,

 C bei 80 bis 110°C unter Rückfluss gekocht wird,

 - die erhaltene Lösung abgekühlt wird,
 - die ausgefallenen Kristalle filtriert, mit dem Alkohol und/oder Wasser und/oder Petrolether gewaschen und anschließend getrocknet werden.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufen A etwa ½ bis 1 h, B 1 bis 4 h und C etwa ½ bis 1 h dauern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OSBORN J.A.: "Inorganic Syntheses" 1967, MC GRAW-HILL BOOK CO. , NEW YORK 10 , XP0008027654 cited in the application page 67 - page 71	1-5
A	OSBORN J.A.: "Inorganic Syntheses" 1990, MC GRAW-HILL BOOK CO. , NEW YORK 28 , XP0008027655 cited in the application page 77 - page 79	1-5

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 March 2004	12/03/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Beslier, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SUGGS J.W. ET AL.: "Synthesis, structure, and ligand-promoted reductive elimination in an acylrhodium ethyl complex" ORGANOMETALLICS., vol. 4, no. 6, 1985, pages 1101-1107, XP002272201 USACS, COLUMBUS, OH. Seite 1104, Schema II	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat... Aktenzeichen
PCT/EP 03/07292

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	OSBORN J.A.: "Inorganic Syntheses" 1967, MC GRAW-HILL BOOK CO. , NEW YORK 10 , XP0008027654 in der Anmeldung erwähnt Seite 67 - Seite 71 -----	1-5
A	OSBORN J.A.: "Inorganic Syntheses" 1990, MC GRAW-HILL BOOK CO. , NEW YORK 28 , XP0008027655 in der Anmeldung erwähnt Seite 77 - Seite 79 -----	1-5

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. Maerz 2004	12/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Beslier, L

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SUGGS J.W. ET AL.: "Synthesis, structure, and ligand-promoted reductive elimination in an acylrhodium ethyl complex" ORGANOMETALLICS., Bd. 4, Nr. 6, 1985, Seiten 1101-1107, XP002272201 USACS, COLUMBUS, OH. Seite 1104, Schema II	1-5